# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/07141

C08F 4/642, 12/08

A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

27. Februar 1997 (27.02.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/03563

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1996 (13.08.96)

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

£ì

195 30 406.3

DE 18. August 1995 (18.08.95)

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

alle Bestimmungsstaaten ausser US):
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; (71) Anmelder (für Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAMINSKY, Walter [DE/DE]; Buschweg 52, D-25421 Pinneberg (DE). LENK, Stephan [DE/DE]; Chapeaurougeweg 40, D-20535 Hamburg (DE). SCHOLZ, Volker [DE/DE]; Niemannstrasse 21, D-21073 Hamburg (DE). ROESKY, Herbert [DE/DE]; Emil-Nolde-Weg 23, D-37085 Göttingen (DE). HERZOG, Axel [DE/US]; 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569 (US).

(54) Title: CATALYST CONSTITUENTS AND CATALYST SYSTEM WITH A HIGH DEGREE OF POLYMERISATION ACTIVITY FOR THE PRODUCTION OF POLYMERS

(54) Bezeichnung: KATALYSATORKOMPONENTE UND KATALYSATORSYSTEM MIT HOHER POLYMERISATIONSAK-TIVITÄT ZUR HERSTELLUNG VON POLYMEREN

#### (57) Abstract

In the present invention, catalyst systems with a high degree of polymerisation are described which contain at least one catalyst constituent of general formula (I): R<sub>n</sub>MX<sub>m</sub>, in which M<sup>1</sup> is Ti, Zr or Hf, R<sup>2</sup> is C<sub>5</sub> (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>) or C<sub>6</sub> (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>) wherein R1, R2, R3, R4, R5 and R6 are identical or different, and a hydrogen atom, a C1-C20 alkyl group, a C1-C10 alkoxy group, a C1-C10 fluoroaikyi group, a C6-C20 aryl group, a C6-C10 aryloxy group, a C2-C10 alkenyl group, a C6-C10 fluoroaryl group, a C7-C40 arylalkyl group, a C7-C40 alkylaryl group, a C8-C40 arylalkenyl group, a silyl group, a germyl group, or adjacent groups R1, R2, R3, R4, R5 and R6 which form with the connecting atoms thereof a ring system; Rb is one fluorine atom when m = 1, at least one fluorine atom when m > 1 and can be identical or different, and be at least one hydrogen atom, a C1-C20 alkyl group, a C1-C10 alkyoxy group, a C1-C10 fluoroalkyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> aryl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> alkenyl group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> fluoroaryl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> arylalkel group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub> alkylaryl group, or a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub> arylalkenyl group, an OH group, a NR<sup>7</sup>2 group or SR<sup>8</sup>1 group, wherein R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> are a C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl group, a C1-C10 alkoxy group, a C1-C10 fluoroalkyl group, a C6-C20 aryl group, a C6-C10 aryloxy group, a C2-C10 alkenyl group, a C6-C10 fluoroalryl group, a C7-C40 arylalkyl group, a C7-C40 alkylaryl group, a C8-C40 arylalkenyl group, a silyl group, a germyl group or a halogen atom, m and n are integers, m + n = 2 to 4, and m is at least 1.

#### (57) Zusammenfassung

4

In der vorliegenden Erfindung werden Katalysatorsysteme mit hoher Polymerisationsaktivität beschrieben, die mindestens eine Katalysatorkomponente der allgemeinen Formel (I) enthalten:  $R_nMX_m$ , worin  $M^1 = Ti$ , Zr oder Hf ist,  $R^a = C_5$  ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ) oder  $C_6$  ( $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ) ist, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_3$ - $C_{10}$ Alkenylgruppe, eine C6-C10-Fluoraryl-, eine C7-C40-Arylalkyl-, eine C7-C40-Alkylaryl-, eine C8-C40-Arylalkenylgruppe, eine Silyl-, eine Germylgruppe bedeuten oder benachbarte Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden, R<sup>b</sup> = ein Fluoratom wenn m = 1 ist, mindestens ein Fluoratom wenn m > 1 ist und sein kann gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C1-C20-Alkylgruppe, eine C1-C10-Alkoxygruppe, eine C1-C10-Fluoralkylgruppe, eine C6-C20-Arylgruppe, eine C6-C10-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine NR<sup>7</sup><sub>2</sub>- oder SR<sup>8</sup><sub>1</sub>-Gruppe, wobei R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alk Fluoralkylgruppe, eine C6-C20-Arylgruppe, eine C6-C10-Aryloxygruppe, eine C2-C10-Alkenylgruppe, eine C6-C10-Fluoraryl-, eine C7-C40-Arylalkyl-, eine C7-C40-Alkylaryl-, oder eine C8-C40-Arylalkenylgruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom, m und n ganze Zahlen sind, m + n = 2 bis 4 ist, und m mindestens 1 ist.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenieu	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JР	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KР	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dānemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Katalysatorkomponente und Katalysatorsystem mit hoher Polymerisationsaktivität zur Herstellung von Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorkomponenten und Katalysatorsysteme mit hoher Polymerisationsaktivität zur Herstellung von Polymeren, wobei die Polymere einen hohen Schmelzpunkt aufweisen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiter ein wirtschaftliches und umweltschonendes Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einem hohen Schmelzpunkt.

Aus DE-A-4332009 ist ein Verfahren zur Herstellung von Organometallfluoriden bekannt. Dabei werden  $\pi$ -System-haltige Organometallfluoride durch Umsetzung eines fluorfreien Organometallhalogenids mit einem Zinnfluorid der allgemeinen Formel R<sub>3</sub>SnF erhalten, worin R gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl- oder C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylaryl bedeuten.

Aus EP-A-210 615 sind Katalysatoren für die Polymerisation von Styrol und Verfahren zur Polymerisation von Monostyrol zu syndiotaktischem Polystyrol bekannt.

Aus Macromolecules 21 (1988), 3356 ist bekannt, daß Titanverbindungen mit einem Cyclopentadienylring besonders hohe Polymerisationsaktivität aufweisen. Die mit diesen Verbindungen als Katalysatoren erhaltenen Styrolpolymere weisen vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine Katalysatorkomponente und ein Katalysatorsystem mit hoher Polymerisationsaktivität bereitzustellen, wobei Polymere mit hohen Schmelzpunkten erhalten werden. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein wirtschaftliches und

2

umweltschonendes Polymerisationsverfahren bereitzustellen.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch eine Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen gelöst, die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält:

# $R^a_n M^1 R^b_m(I)$ ,

worin

 $M^1$  = Ti, Zr oder Hf ist,

 $R^{a} = C_{5} (R^{1}, R^{2}, R^{3}, R,^{4} R^{5}) \text{ oder } C_{6} (R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{5}, R^{6}) \text{ ist, wobei } \\ R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{5} \text{ und } R^{6} \text{ gleich oder verschieden und ein } \\ Wasserstoffatom, eine $C_{1}\text{-}C_{20}\text{-}Alkylgruppe, eine $C_{1}\text{-}C_{10}\text{-}Alkoxygruppe, eine $C_{1}\text{-}C_{10}\text{-}Fluoralkylgruppe, eine $C_{6}\text{-}C_{20}\text{-}Arylgruppe, eine $C_{6}\text{-}C_{10}\text{-}Aryloxygruppe, eine $C_{2}\text{-}C_{10}\text{-}Alkenylgruppe, eine $C_{6}\text{-}C_{10}\text{-}Fluorarylgruppe, eine $C_{7}\text{-}C_{40}\text{-}Arylalkylgruppe, eine $C_{7}\text{-}C_{40}\text{-}Alkylarylgruppe, eine $C_{8}\text{-}C_{40}\text{-}Arylalkenylgruppe, eine $Silyl\text{-}, eine $Germylgruppe bedeuten oder benachbarte $Reste $R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{5}$ und $R^{6}$ mit den sie verbindenden $Atomen ein $Ringsystem bilden,}$ 

ein Fluoratom wenn m = 1 ist, mindestens ein Fluoratom wenn m > 1 ist und sein kann gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR<sup>7</sup><sub>2</sub>- oder SR<sup>8</sup><sub>1</sub>-Gruppe, wobei R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-

3

Alkenylgruppe, ine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe, oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe, ein Halogenatom bedeuten, eine -OC(O)F, eine -OC(O)CR $^c_3$ , eine -OC(O)C $_5$ R $^d_4$  oder eine -OC(O)C $_6$ R $^e_5$  Gruppe ist, wobei R $^c$ , R $^d$  und R $^e$  mindestens ein Fluoratom bedeuten und R $^c$ , R $^d$  und R $^e$  sein können gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR $^7_2$ - oder SR $^8$ -Gruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom,

m und n ganze Zahlen sind, m+n=2 bis 4 ist und m mindestens 1 ist.

Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, daß mit diesen
Katalysatorkomponenten, Katalysatorsysteme mit einer hohen
Polymerisationsaktivität erhalten werden. Die Polymerisationsaktivität der
erfindungsgemäßen Katalysatoren wird in Masse des produzierten Polymers,
bezogen auf die Stoffmenge der Verbindung der 4. Gruppe des
Periodensystems und bezogen auf die Polymerisationszeit berechnet. Der
besondere Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, daß mit
Katalysatorsystemen mit hoher Polymerisationsaktivität, Polymere mit hohen
Schmelzpunkten erhalten werden. Die Erhöhung der Polymerisationsaktivität bei
bisher bekannten Katalysatorsystemen, war bisher mit dem Nachteil behaftet,
daß die Schmelzpunkte der erhaltenen Polymere stets abnahmen. Durch die
hohe Polymerisationsaktivität der Katalysatorsysteme, kann eine Polymerisation
mit geringeren Mengen an Katalysatorsystemen mit sehr guten Ergebnissen
durchgeführt werden. Dadurch wird das Polymerisationsverfahren sehr
wirtschaftlich und umweltfreundlich.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysator n, die einen Cyclop ntadienylring als Ligand und 3 Fluoratome direkt am Metallatom M<sup>1</sup> gebunden aufweisen. Katalysatorsysteme mit diesen Katalysatorkomponenten zeigen eine gute Polymerisationsaktivität.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren, die einen fünffach methylierten Cyclopentadienylring als Ligand und 3 Fluoratome am Metallatom M<sup>1</sup> aufweisen. Katalysatorsysteme mit diesen Katalysatorkomponenten zeigen eine sehr gute Polymerisationsaktivität.

Besonders bevorzugt ist Titan als Übergangsmetallatom. Mit Titan als Übergangsmetall werden überwiegend gute Polymerisationsaktivitäten erreicht.

Erfindungsgemäß ist eine Katalysatorkomponente vorgesehen, enthaltend mindestens eine Verbrückung R<sup>9</sup> zwischen mindestens zwei Resten R<sup>a</sup>. R<sup>9</sup> ist bevorzugt

$$>BR^{10}$$
,  $>AIR^{10}$ ,  $-Ge-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>SO_2$ ,  $>NR^{10}$ ,  $>CO$ ,  $>PR^{10}$  oder  $>R(O)R^{10}$ ,

wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl-, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl-, oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,  $M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist.  $R^9$  kann auch zwei Einheiten der Formel (I) miteinander verknüpfen.

Die folgenden Beispiele sollen die in der allgemeinen Formel I beschriebenen Organometallfluoride näher erläutern, erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis (4,5,6,7-tetra hydroindenyl) zirkonium difluorid

Ethylenbis(2-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-1-indenyl) zirkonium difluorid

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Ethylenbis(2-methyl-α-acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(indenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl)-4-ethylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(2-methyl-α-acenaphth-1-indenyl)zirkoniumdifluorid

Bis(n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Cyclopentadienylzirkoniumtrifluorid

Pentamethylcyclopentadienylzirkoniumtrifluorid

(2-Methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumtrifluorid

- (2-Methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid.
- (2-Ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumtrifluorid

Indenylzirkoniumtrifluorid

- (2-Methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Methyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Ethyl-4-methylindenyl)zirkoniumtrifluorid
- (2-Methyl-α-acenaphth-1-indenyl)zirkoniumtrifluorid

(n-Butyl-cyclopentadienyl)zirkoniumtrifluorid

Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Phenylmethylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Phenylmethylmethylen(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Isopropyliden(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Phenylmethylen(9-fluorenyl)(3-isopropyl-

cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiyl(9-fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdifluorid

Isopropyliden(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Diphenylmethylen(2,7-ditert.-butyl-9-

fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Phenylmethylmethylen(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopenta-

dienylzirkoniumdifluorid

Dimethylsilandiyl(2,7-ditert.-butyl-9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdifluorid

Ethylenbis(indenyl)titandifluorid

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)titandifluorid

Ethylenbis(2-methylindenyl)titandifluorid

Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandifluorid

Bis(indenyl)titandifluorid

Bis(cyclopentadienyl)titandifluorid

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandifluorid

Cyclopentadienyltitantrifluorid

Pentamethylcyclopentadienyltitantrifluorid

Indenyltitantrifluorid

(n-Butyl-cyclopentadienyl)titantrifluorid

Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienyltitandifluorid

Ethylenbis(indenyl)hafniumdifluorid

Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)hafniumdifluorid

Ethylenbis(2-methylindenyl)hafniumdifluorid

Dimethylsilandiylbis(indenyl)hafniumdifluorid

Bis(indenyl)hafniumdifluorid

Bis(cyclopentadienyl)hafniumdifluorid

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdifluorid

Cyclopentadienylhafniumtrifluorid

Pentamethylcyclopentadienylhafniumtrifluorid

Indenylhafniumtrifluorid

(n-Butyl-cyclopentadienyl)hafniumtrifluorid

Isopropyliden(9-fluorenyl)cyclopentadienylhafniumdifluorid

Bis(cyclopentadienyl)titanfluorid)

Bis (Methylcyclopentadienyl-titanfluorid)

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titanfluorid

[(Me<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Ti(F)Nt-Bu]<sub>2</sub>

Die als Ausgangsverbindung benötigten Organometallhalogenide sind kommerziell erhältlich oder können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden. Die als Ausgangsstoff benötigten Zinnfluoride können nach

literaturbekannten Methoden hergestellt werden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1918), Bd. 51, 1447).

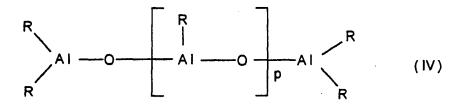
Erfindungsgemäß ist ein Katalysatorsystem vorgesehen, enthaltend mindestens eine Katalysatorkomponente und mindestens eine organische Bor- und/oder mindestens eine organische Aluminium- und/oder mindestens eine organische Zinnverbindung als Cokatalysator. Das Katalysatorsystem ist erhältlich durch Inkontaktbringen mindestens einer Katalysatorkomponente mit mindestens einer organischen Bor- und/oder mindestens einer organischen Aluminium- und/oder mindestens einer organischen Zinnverbindung. Es entsteht insbesondere als Reaktionsprodukt mindestens einer Katalysatorkomponente und mindestens einer organischen Bor- und/oder organischen Aluminium- und/oder organischen Zinnverbindungen sowie Reaktionsprodukten dieser Verbindungen mit Kondensationsmitteln, wie Wasser. Mit diesen Katalysatorsystemen werden sehr gute Polymerisationsaktivitäten erhalten. Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einer Katalysatorkomponente in eine kationische Verbindung überführt wird.

Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II

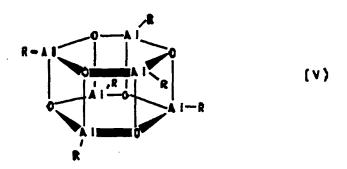
$$(RAIO)_{n}$$
 (II)

verwendet. Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel III

oder linear wie in Formel IV



oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-2969.



Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden sein und eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe wie eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{18}$ -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die organischen Reste gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt ist Methyl. Sind die organischen Reste unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl enthalten sind. Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die  $C_{1}$ - $C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkylgruppen.

Erfindungsgemäß ist ein Katalysatorsystem vorgesehen, das zusätzlich einen Träger enthalten kann. Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist bevorzugt mindestens ein anorganisches Oxid, wie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnO, ThO<sub>2</sub>, Carbonate, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Sulfate, wie Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub>, Nitrate, wie  $KNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$  sowie Oxide, wie  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , und  $Li_2O$ . Als Träger sind insbesondere Silica und/oder Alumina und/oder Polymerträger vorgesehen. Erfindungsgemäß sind Polymere und/oder Copolymere, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem vorgesehen. Polymere und/oder Copolymere von 1-Alkenen und Vinylaromaten, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind besonders vorgesehen. Syndiotaktische Polymere, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind ganz besonders vorgesehen. Syndiotaktisches Polystyrol, erhältlich durch Polymerisation mit einem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem ist am meisten bevorzugt.

Zur Polymerisation von bevorzugt vinylaromatischen Monomeren werden erfindungsgemäß fluorhaltige Übergangsmetallverbindungen als Katalysatorkomponente, organische Bor- und/oder organische Aluminium und/oder organische Zinnverbindungen und Reaktionsprodukte derselben mit Kondensationsmitteln, wie Wasser, als Cokatalysatorkomponente sowie vinylaromatisches Monomer in beliebiger Reihenfolge eingesetzt. Es können ein oder mehrere Träger verwendet werden. Es können eines oder mehrere Lösungsmittel in beliebiger Reihenfolge dazu gegeben werden. Das Eingeben der Komponenten und die Reaktion erfolgt drucklos oder unter vermindertem oder erhöhten Druck in der Atmosphäre eines Inertgases, wie z. B. Stickstoff, Argon oder einem Gemisch dieser. Die Reaktion wird bevorzugt im Temperaturbereich von 10 bis 70 °C durchgeführt. Die Bestandteile des Katalysatorsystems werden in beliebigem molaren Verhältnis zueinander eingesetzt. Bevorzugt ist ein Verhältnis von Aluminium zu Titan von 100 bis 1000.

WO 97/07141 PCT/EP96/03563

12

Erfindungsgemäß ist di Verw ndung eines Katalysatorsystems zur Herstellung eines Polymers und/oder Copolymers, besonders zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten, ganz besonders zur Polymerisation von Styrol vorgesehen.

Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

Ein auf 50 °C temperierter 100 ml Glasreaktor wurde unter Rühren im Argongegenstrom nacheinander mit 14,1 ml Toluol, 5 ml einer toluolischen Methylaluminoxanlösung (7,5 · 10<sup>-4</sup> mol/5ml), 20 ml Styrol und 0,9 ml einer toluolischen Lösung von Cyclopentadienyltitantrifluorid (2,5 · 10<sup>-6</sup> mol/0,9 ml) beschickt. Die Zugabe der Titanverbindung wurde als Startpunkt der Polymerisation genommen. Nach 10 Minuten wurden etwa 50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Ethanol hinzugegeben. Es wurde weitere 12 Stunden gerührt. Das feste Produkt wurde abfiltriert und mit Ethanol neutral gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

#### Vergleichsbeispiel 1

Das Vergleichsbeispiel 1 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator CpTiCl<sub>3</sub> verwendet wurde.

# Beispiel 2

Beispiel 2 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator  $\operatorname{Cp}^*\operatorname{TiF}_3$  verwendet wurde.

## Vergleichsbeispiel 2

Das Vergleichsbeispiel 2 wurde entsprechend dem Beispiel 1 durchgeführt, wobei als Katalysator Cp\*TiCl<sub>3</sub> verwendet wurde.

Aus der nachstehend aufgeführten Tabelle 1 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 1 und im Vergleichsbeispiel 1 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 1 und im Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 1

	Vergleichsbeispiel 1			Beispiel 1				
		CpTi	Cl <sub>3</sub> a)		CpTiF <sub>3</sub> <sup>a)</sup>			
T (°C) b)	10	30	50	70	10	30	50	70
t (h) <sup>c)</sup>	0,22	0,08	0,12	0,25	0,52	0,14	0,17	0,43
[Ti] <sup>j)</sup>	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>
Ausbeute	600	990	3390	2880	330	830	1270	1860
(mg) <sup>d)</sup>								
Aktiv. e)	110	480	1200	460	250	2400	3100	1700
Schmp.	260/	263	258/	243/	264	261/	257/	247/
(°C) <sup>f)</sup>	267		250	250		267	265	258
M <sub>w</sub> <sup>9)</sup>	390	230	115	40	867	378	96	35
M <sub>n</sub> h)	110	107	44	17	557	162	53	17
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	3,56	2,15	2,60	2,47	1,56	2,34	1,82	2,09

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 2 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 2

Vergleichsbeispiel 2						Bei	spiel 2	
	Cp <sup>*</sup> TiCl <sub>3</sub> <sup>a)</sup>				Cp*TiF <sub>3</sub> <sup>8)</sup>			
T (°C) b)	10	30	50	70	10	30	50	70
t (h) <sup>c)</sup>	2,80	1,03	1,00	0,77	0,52	0,35	0,22	0,23
[Ti] <sup>j)</sup>	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25	6,25
	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-4</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>	· 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-1</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>	· 10 <sup>-2</sup>
Ausbeute (mg) d)	49	90	385	730	49	240	375	650
Aktiv. <sup>e)</sup>	0,7	3,5	15,4	38	38	270	690	1100
Schmp.	276	277	275	274	274	275	275	275
M <sub>w</sub> <sup>g)</sup>	170	189	169	156	966	703	661	511
M <sub>n</sub> h)	62	82	47	43	512	353	367	193
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,75	2,31	3,63	3,61	1,89	1,99	1,80	2,64

#### Beispiel 3

Ein auf 30 °C temperierter 200 ml Glasreaktor wurde unter Rühren im Argongegenstrom nacheinander mit 49 ml Toluol, 0,58 g (0,01 mol) Methylaluminoxan, 50 ml Styrol und 1 ml einer toluolischen Lösung von Methylcyclopentadienyltitantrifluorid (10<sup>-5</sup> mol/ml) beschickt. Die Zugabe der Titanverbindung wurde als Startpunkt der Polymerisation genommen. Nach 4 Minuten wurden etwa 50 ml eines Gemisches von Salzsäure und Ethanol hinzugegeben. Es wurde weitere 12 Stunden gerührt. Das feste Produkt wurde

abfiltriert und mit Ethanol neutral gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

# Vergleichsbeispiel 3

Das Vergleichsbeispiel 3 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator Methylcyclopentadienyltitantrichlorid verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 3 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 3

	Vergleichsbeispiel 3	Beispiel 3
	MeCpTiCl <sub>2</sub> a)	MeCpTiF <sub>3</sub> a)
T (°C) b)	30	30
t (min) <sup>c)</sup>	60	4
(Ti) <sup>j)</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	0,05	0,05
Ausbeute (mg) <sup>d)</sup>	494	482
Aktiv. e)	99	1160
Schmp.	257	256
M <sub>w</sub> <sup>9)</sup>	261	304
M <sub>n</sub> h)	125	134
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,09	2,27

#### Beispiel 4 und Vergl ichsbeispiel 4

Beispiel 4 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator EtMe<sub>4</sub>CpTiF<sub>3</sub> verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 4 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator EtMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub> verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 4 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 4

	Vergleichsbeispiel 4  EtMe <sub>4</sub> CpTiCl <sub>2</sub> a)	Beispiel 4  EtMe <sub>4</sub> CpTiF <sub>3</sub> a)
T (°C) b)	30	30
t (min) <sup>c)</sup>	120	10
[Ti] <sup>j)</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	0,05	0,05
Ausbeute	110	140
(mg) <sup>d)</sup>		
Aktiv. <sup>e)</sup>	11	167
Schmp.	277	270
(°C) <sup>f)</sup>		
M., 9)	193	768
M <sub>n</sub> h)	94	395
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,06	1,94

## Beispiel 5 und V rgleichsbeispiel 5

Beispiel 5 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator PrMe<sub>4</sub>CpTiF<sub>3</sub> verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 5 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator PrMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub> verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 5 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 5 und Vergleichsbeispiel 5 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 5

	Vergleichsbeispiel 5	Beispiel 5
	PrMe <sub>4</sub> CpTiCl <sub>3</sub> a)	PrMe <sub>4</sub> CpTiF <sub>3</sub> a)
T (°C) b)	30	30
t (min) <sup>c)</sup>	120	10
[Ti] <sup>j)</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	0,05	0,05
Ausbeute	103	140
(mg) <sup>d)</sup>		
Aktiv. e)	10	167
Schmp. (°C) <sup>f)</sup>	275	271
M <sub>w</sub> <sup>g)</sup>	153	636
M <sub>n</sub> h)	75	304
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,05	2,09

# Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 6 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator BuMe<sub>4</sub>CpTiF<sub>3</sub> verwendet wurde. Das Vergleichsbeispiel 6 wurde entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysator BuMe<sub>4</sub>CpTiCl<sub>3</sub> verwendet wurde.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 6 gehen die Polymerisationsaktivitäten der im Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der im Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 6

	Vergleichsbeispiel 6	Beispiel 6
	BuMe_CpTiCl <sub>2</sub> 8)	BuMe <sub>4</sub> CpTiF <sub>3</sub> a)
T (°C) b)	30	30
t (min) <sup>c)</sup>	120	10
[Ti] <sup>j)</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	0,05	0,05
Ausbeute	121	154
(mg) <sup>d)</sup>		
Aktiv. <sup>e)</sup>	12	185
Schmp.	276	273
(°C) f).		
M,, g)	201	683
M <sub>n</sub> h)	93	309
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,16	2,21

Beispiele 7, 8 und 9

Beispiele 7, 8 und 9 wurden entsprechend dem Beispiel 3 durchgeführt, wobei als Katalysatoren  $Cp*_2TiF$ ,  $Cp*TiF_2(OCOC_6F_5)$  und  $Cp*TiF_2(OCOCF_3)$  verwendet wurden.

Aus der nachstehenden aufgeführten Tabelle 7 gehen die Polymerisationsaktivitäten der in Beispielen 7, 8 und 9 eingesetzten Katalysatoren und die charakteristischen Daten der erhaltenen Polymere hervor.

Tabelle 7

	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
	Cp* <sub>2</sub> TiF <sup>a)</sup>	Cp*TiF <sub>2</sub> (OCOC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) a)	Cp*TiF <sub>2</sub> (OCOCF <sub>2</sub> ) a)
T (°C) b)	30	30	30
t (min) <sup>c)</sup>	60	8	10
(Ti) <sup>j)</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
[Al] <sup>k)</sup>	0,0~	0,1	0,1
Ausbeute	174	678	381
(mg) <sup>d)</sup>			
Aktiv. <sup>e)</sup>	35	510	229
Schmp.	270	269	269
(°C) <sup>f)</sup>			
M <sup>™</sup> a)	612	543	558
M <sub>n</sub> h)	250	249	261
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> i)	2,45	2,18	2,14

a) Cp = Cyclopentadienyl, Cp\* = Pentamethylcyclopentadienyl, Me = methyl, Et = ethyl, Pr = propyl und Bu = butyl

b) Polymerisationstemperatur

- c) Polymerisationszeit
- d) Ausbeute an syndiotaktischem Polystyrol
- Polymerisationsaktivität des Katalysatorsystems in Ausbeute syndiotaktischen Polystyrols (sPS) in kg bezogen auf die Stoffmenge der Titanverbindung in mol und bezogen auf die Polymerisationszeit in h: (kg sPS/mol Ti h)
- Schmelzpunkt(e) des Polystyrols aus der 2. Aufheizkurve des DSC (differential scanning calorimetry)
- g) Massenmittel der Molekularmasse des Polystyrols, dividiert durch 1000, bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- h) Zahlenmittel der Molekularmasse des Polystyrols, dividiert durch 1000, bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- Polydispersität des Polystyrols, bestimmt durch GPC (gel permeation chromatography)
- j) Konzentration der Titanverbindung in mol/l
- k) Konzentration an Methylaluminoxan in mol/l

#### Patentansprüche

1. Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I):

$$R_{n}^{a}M^{1}R_{m}^{b}(I)$$

worin

 $M^1$  = Ti, Zr oder Hf ist,

 $R^{a} = C_{5} (R^{1}, R^{2}, R^{3}, R, ^{4} R^{5}) \text{ oder } C_{6} (R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}, R^{5}, R^{6}) \text{ ist,}$  wobei  $R^{1}$ ,  $R^{2}$ ,  $R^{3}$ ,  $R^{4}$ ,  $R^{5}$  und  $R^{6}$  gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom, eine  $C_{1}$ - $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{1}$ - $C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_{1}$ - $C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_{6}$ - $C_{20}$ -Arylgruppe, eine  $C_{6}$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_{2}$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_{6}$ - $C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_{7}$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_{8}$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe, eine Silyl-, eine Germylgruppe bedeuten oder benachbarte Reste  $R^{1}$ ,  $R^{2}$ ,  $R^{3}$ ,  $R^{4}$ ,  $R^{5}$  und  $R^{6}$  mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

 $\begin{array}{lll} \hbox{R}^b &=& \hbox{ein Fluoratom wenn $m=1$ ist, mindestens ein Fluoratom} \\ \hbox{wenn $m>1$ ist und sein kann gleich oder verschieden} \\ \hbox{mindestens ein Wasserstoffatom, eine $C_1$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Alkylgruppe, eine $C_1$-$C_{10}$-} \\ \hbox{Alkylgruppe, eine $C_6$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Aryloxygruppe, eine $C_6$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Aryloxygruppe, eine $C_2$-$C_{10}$-} \\ \hbox{Alkenylgruppe, eine $C_7$-$C_{40}$-} \\ \hbox{Alkylarylgruppe, eine $C_7$-$C_{40}$-} \\ \hbox{Alkylarylgruppe, oder eine $C_8$-$C_{40}$-} \\ \hbox{Aryloxygruppe, eine $NR^7_2$-} \\ \hbox{oder $SR^8$-} \\ \hbox{Gruppe, wobei} \\ \hbox{R}^7$ und $R^8$ eine $C_1$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Alkylgruppe, eine $C_1$-$C_{10}$-} \\ \hbox{Fluoralkylgruppe, eine $C_6$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Alkoxygruppe, eine $C_1$-$C_{10}$-} \\ \hbox{Fluoralkylgruppe, eine $C_6$-$C_{20}$-} \\ \hbox{Alkylgruppe, eine $C_6$-} \\ \hbox$ 

Arylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, eine -OC(O)F, eine -OC(O)CRC3, eine -OC(O)C5Rd4 oder eine -OC(O)C<sub>6</sub>R<sup>e</sup><sub>5</sub> Gruppe ist wobei R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> mindestens ein Fluoratom bedeuten und R<sup>c</sup>, R<sup>d</sup> und R<sup>e</sup> sein können gleich oder verschieden mindestens ein Wasserstoffatom, eine C1-C20-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe eine OH-Gruppe, eine NR7<sub>2</sub>- oder SR<sup>8</sup>-Gruppe, eine Silylgruppe, eine Germylgruppe oder ein Halogenatom, ganze Zahlen sind, m+n=2 bis 4 ist und m mindestens

m und n ganze Zahlen sind, m+n=2 bis 4 ist und m mindestens 1 ist.

 Katalysatorkomponente nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Verbrückung R<sup>9</sup> zwischen mindestens zwei Resten R<sup>a</sup>, R<sup>9</sup> ist bevorzugt

$$>BR^{10}$$
,  $>AIR^{10}$ ,  $-Ge-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $>SO_2$ ,  $>BR^{10}$ ,  $>CO$ ,  $>PR^{10}$  oder  $>R(O)R^{10}$ .

wobei  $R^{10}$  und  $R^{11}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine  $C_1$ - $C_{40}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl-, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Fluoralkyl-, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkoxy-, eine  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl-, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Fluoraryl-, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryloxy-, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl-, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkyl-, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylaryl-, oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder  $R^{10}$  und  $R^{11}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden und x eine ganze Zahl von Null bis 18 ist,  $M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R<sup>9</sup> kann auch zwei Einheiten der Formel (I) miteinander verknüpfen.

 Katalysatorsystem enthaltend mindestens eine Katalysatorkomponente und mindestens eine organische Bor- und/oder mindestens eine organische Aluminium- und/oder mindestens eine organische Zinnverbindung.

- 4. Katalysatorsystem nach Anspruch 3, erhältlich durch Inkontaktbringen mindestens einer Katalysatorkomponente mit mindestens einer organischen Bor- und/oder mindestens einer organische Aluminium- und/oder mindestens einer organische Zinnverbindung.
- 5. Katalysatorsystem nach Anspruch 3 oder 4, enthaltend mindestens einen anorganischen und/oder organischen Träger.
- 6. Polymer und/oder Copolymer, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
- 7. Polymer und/oder Copolymer von 1-Alkenen und Vinylaromaten, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
- 8. Syndiotaktisches Polymer, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
- Syndiotaktisches Polystyrol, erhältlich durch Polymerisation mit einem Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
- Verfahren zur Polymerisation und/oder Copolymerisation mit einem
   Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 3 bis 5.
- Verfahren nach Anspruch 10 zur Polymerisation und/oder
   Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten.
- 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11 zur Polymerisation von Styrol zu syndiotaktischem Polystyrol.

13. Verwendung eines Katalysatorsystems zur Herstellung eines Polymers und/oder Copolymers, besonders zur Polymerisation und/oder Copolymerisation von 1-Alkenen und Vinylaromaten, ganz besonders zur Polymerisation von Styrol.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	INTERNATIONAL SEARCH REPO	Internat 1 Application No
		PCT/EP 96/03563
CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER C08F4/642 C08F12/08	
, , ,	333. 17 372	
conding to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification as	d IPC
FIELDS	SEARCHED	
linimum de PC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification symbol COSF	ls)
ocumentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that such docu	ments are included in the fields searched
lectronic d	ata base consulted during the international search (name of data base and, wi	ere practical, search terms used)
tecapine e	Out of the same of	
, poer:	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant p	ssages Relevant to claim No
X	DE,A,43 32 009 (HOECHST AG) 30 March	1-8,10, 13
	cited in the application see the whole document	
<b>.</b>	EP,A,O 200 351 (MITSUI PETROCHEMICAL	IND) 1-8,10,
X	5 November 1986	13
	see claims and page 10, lines 1 and 1	4
	TO COURSE OUR THEY BUY	SICAL 1-8,10,
Χ .	EP,A,O 283 739 (CHISSO CORP; INST PHY & CHEM RES (JP)) 28 September 1988	13
	see claims and page 7, lines 14-15	
P,X	EP,A,0 705 849 (IDEMITSU KOSAN CO) 16	1-8,10,
	April 1996	15
	see claims and page 3, lines 47-48 a	na su
	-/	
	_	
X Fu	rther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
	rateogries of cited documents :	er document published after the international filing date
'A' docu	ment defining the general state of the art which is not ci	ed to understand the principle or theory underlying the
'E' cartic	er document but published on or after the international X' do	vention cument of particular relevance; the claimed invention nnot be considered to
'L' docu	ment which may throw doubts on priority claim(s) or in	volve an inventive step when the document is taken atome
citat	ion or other special reason (as specified)	mnot be considered to involve an inventive step when the
'P' docu	r means means it means the international filing date but	ents, such combination being obvious to a person samed the art.
later	than the priority date claimed	ocument member of the same patent family te of mailing of the international search report
Date of U		12.12.96
1	19 November 1996	12,12,70

2

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mergoni, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna: 1 Application No PCT/EP 96/03563

CICarria	See A DOCUMENTS CONCIDEDED TO DE DELEVARO	PC1/EP 96/03563
Category *	ction) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Х	EP,A,0 210 615 (IDEMITSU KOSAN CO) 4 February 1987 cited in the application	8,9
	cited in the application	
	see claims	
		·
		,
	·	
	·	
	•	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation on patent family members

Interna d Application No
PCT/EP 96/03563

	<del></del>			
Patent document cited in search report	Publication date	Patent fa membe		Publication date
DE-A-4332009	30-03-95	NONE	***************************************	
EP-A-0200351	05-11-86	JP-B- JP-A- JP-B- JP-A- CA-A- US-A-	2500262 61221207 6000821 62121710 1263498 4704491	29-05-96 01-10-86 05-01-94 03-06-87 28-11-89 03-11-87
EP-A-0283739	28-09-88	JP-B- JP-A- JP-B-	6062642 63222177 6062643 63222178 6062644 63222179 7094500 63234005 7103185 63235309 3853692 3853692 4874880	17-08-94 16-09-88 17-08-94 16-09-88 17-08-94 16-09-88 11-10-95 29-09-88 08-11-95 30-09-88 08-06-95 19-10-95 17-10-89
EP-A-0705849	10-04-96	CA-A- WO-A-	2164968 9429356	22-12-94 22-12-94
EP-A-0210615	94-02-87	CA-A- US-A- US-A- JP-C- JP-B- JP-A-	1276748 5502133 5189125 1726902 3007685 62104818	20-11-90 26-03-96 23-02-93 19-01-93 04-02-91 15-05-87

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati 'es Aktenzeichen

PCT/EP 96/03563 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F4/642 C08F12/08 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK\ 6\ C08F$ Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile X DE,A,43 32 009 (HOECHST AG) 30.März 1995 1-8,10, 13 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument EP,A,O 200 351 (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 1-8,10, X 5.November 1986 siehe Ansprüche und Seite 10, Zeilen 1 und 1-8,10, EP,A,O 283 739 (CHISSO CORP; INST PHYSICAL X & CHEM RES (JP)) 28.September 1988 13 siehe Ansprüche und Seite 7, Zeilen 14-15 1-8,10, P,X EP,A,O 705 849 (IDEMITSU KOSAN CO) 10.April 1996 siehe Ansprüche und Sete 3, Zeilen 47-48 und 50 -/--Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiselhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

kann nicht als auf erinderscher Tatigteit berühend dersche
Veröffentlichung, die Veröffentlichung die verbindung gebra
diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12.12.96 19.November 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016 Mergoni, M

Formblett PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

2

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat les Aktenzeichen
PCT/EP 96/03563

		PCT/EP 96	7 03303
	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		I
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 210 615 (IDEMITSU KOSAN CO) 4.Februar 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche,		8,9
			·
	·		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu verößenuichung..., die zur seiben Patentiamilie genoren

Interns des Aktenzeichen
PCT/EP 96/03563

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4332009	30-03-95	KEINE		
EP-A-0200351	05-11-86	JP-B-	2500262	29-05-96
		JP-A-	61221207	01-10-86
		JP-B-	6000821	05-01-94
		JP-A-	62121710	03-06-87
		CA-A-	1263498	28-11-89
		US-A-	4704491	03-11-87
EP-A-0283739	28-09-88	JP-B-	6062642	17-08-94
		JP-A-	63222177	16-09-88
		JP-B-	6062643	17-08-94
		JP-A-	63222178	16-09-88
		JP-B-	6062644	17-08-94
		JP-A-	63222179	16-09-88
		JP-B-	7094500	11-10-95
		JP-A-	63234005	29-09-88 08-11-95
		JP-B-	7103185	30-09-88
		JP-A-	63235309 3853692	08-06-95
		DE-D- DE-T-	3853692	19-10-95
		US-A-	4874880	17-10-89
EP-A-0705849	10-04-96	CA-A-	2164968	22-12-94
		WO-A-	9429356	22-12-94
EP-A-0210615	04-02-87	CA-A-	1276748	20-11-90
	04-02-07	US-A-	5502133	26-03-96
		US-A-	5189125	23-02-93
		JP-C-	1726902	19-01-93
		JP-B-	3007685	04-02-91
		JP-A-	62104818	15-05-87